

D4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-141584

(43)Date of publication of application : 28.06.1986

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
D21H 5/00

(21)Application number : 59-262881

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1984

(72)Inventor : KOGA YOSHIKI  
NAKAO SUEKICHI

## (54) FILLER FOR INK JET RECORDING PAPER AND ITS RECORDING PAPER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink jet recording paper showing little rise in the viscosity of a coating material, little deformation and little spreading of ink dots and rapid ink absorption, by providing a coated layer comprising a filler consisting of specified amorphous silica and a water-soluble high molecular weight binder, in which the silica content is specified.

CONSTITUTION: The amorphous silica used as the filler has an average particle diameter of 2.5W3.5 $\mu$ m, such a particle size distribution that particles with a particle diameter of not smaller than 10 $\mu$ m constitute not more than 0.5% of the whole while particles with a diameter of not larger than 0.9 $\mu$ m constitute not more than 10% of the whole, pores with a size of 60W130 $\mu$ m; in an amount of not more than 20% of the total amount of pores, and a specific surface area of 240W400m<sup>2</sup>/g. The pore diameter distribution of the silica is controlled mainly by the Na<sub>2</sub>O concentration and SiO<sub>2</sub> concentration of a reaction liquid, the degree of neutralization and the reaction temperature, while the specific surface area is controlled by the reaction temperature, the SiO<sub>2</sub> concentration and the degree of neutralization. The concentration of the filler in the coating material is 10W25wt%, and the weight ratio of the filler to the water-soluble high molecular weight binder is about 0.8W10. The coated layer provided on a paper is so provided that the amorphous silica as the filler is present in an amount of 2W14g/m<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-141584

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月28日

B 41 M 5/00  
D 21 H 5/00

6771-2H  
7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録用紙用填剤及び記録用紙

⑮ 特 願 昭59-262881

⑯ 出 願 昭59(1984)12月14日

⑰ 発 明 者 古 賀 義 明 徳山市大字徳山8229番地の2

⑱ 発 明 者 中 尾 末 吉 新南陽市千代田町12番1の302

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

インクジェット記録用紙用填剤及び記録用紙

##### 2. 特許請求の範囲

- (1) 平均粒子径が2.5～3.5 $\mu$ で、粒子径10 $\mu$ 以上の粒子が0.5%以下及び粒子径0.9 $\mu$ 以下の粒子が10%以下の粒度分布を有し、且つ60～130Åの範囲内の細孔を全細孔の20%以上の割合で有する無定形シリカよりなるインクジェット記録用紙用填剤。
- (2) 無定形シリカの吸油量が250ml/100gである特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用紙用填剤。
- (3) 平均粒子径が2.5～3.5 $\mu$ で粒子径10 $\mu$ 以上の粒子が0.5%以下、及び粒子径0.9 $\mu$ 以下の粒子が10%以下の粒度分布を有し、且つ60～130Åの範囲内の細孔を全細孔の20%以上の割合で有する無定形シリカと水溶性高分子バインダーとよりなり、該無定形シリカが2～14g/m<sup>2</sup>の割合で存在する塗工層を

有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、インクジェット記録用紙の記録層に用いる新規な填剤及びそれを用いた記録紙に関する。

###### 〔従来の技術〕

インクジェット記録方式によるプリントに使用される記録用紙に要求される特性として、①紙面上に付着されたインクの吸収速度が速いこと、②インクドットの広がりが少ないこと、③インクドットが変形しないことが挙げられる。速ち、上記特性①は主にインクドットの乾燥を速めるために必要であり、特性②及び③は記録画像の鮮明度を向上するために必要である。

従来、インクジェット記録用紙にかかる特性を与える方法として、吸液性を有する填剤とバインダーとを混合して得られる塗料を紙表面に塗工して、記録層を形成させる方法が一般に知られてい

る。例えば、填剤として0.1~10 $\mu$ の粒径を有する無定形シリカ、平均粒径0.05 $\mu$ 以下の平均粒径を有する無定形シリカ等が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、填剤として使用される無定形シリカは、その粒子径があまり小さいと、バインダーとの混合時に粘度が上がり、得られる塗料の紙面への塗工が困難となる他、バインダーに対する無定形シリカの濃度を上げることができず、そのため充分な特性を有する記録層を形成させようとすると、該層の厚みが厚くなるという問題を有する。また、無定形シリカの粒子径を大きくすれば、上記問題は解消されるが、前記した記録用紙に要求される特性のうち、特にインクドットの変形が起こり易くなり、記録画像が不鮮明になるという問題を生じる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、バインダーとの混合時における粘度の上昇が少ない適度な粒子径を有し、しかも

り夫々測定した値をいう。

本発明において、無定形シリカは、2.5~3.5 $\mu$ 、好ましくは2.8~3.5 $\mu$ の平均粒径を有することが必要である。平均粒径が上記範囲より小さいと、バインダーと混合して塗工する際に、塗料粘度の上昇が著しく、均一な記録層を形成することが困難となる。また、平均粒径が前記範囲より大きいと、得られる記録層の表面平滑性が低下し、インクドットの変形を招く。また、無定形シリカは、上記平均粒径に加えて、粒子径10 $\mu$ 以上の粒子が0.5%以下、好ましくは0.2%以下、及び粒子径の0.9 $\mu$ 以下の粒子が10%以下、好ましくは8%以下となるような粒度分布を有していることが必要である。粒子径10 $\mu$ 以上の粒子が前記範囲より多いと、得られる記録層の表面平滑性が低下し、インクドットの変形の増加を招く。また、粒子径0.9 $\mu$ 以下の粒子が前記範囲より多いと、得られる記録層でインクドットの変形が増加する傾向を生じる。

また、本発明において無定形シリカは、60~

インクドットの変形が少なく、且つ他の特性を充分満足し得るインクジェット記録用紙の記録層を形成するための填剤を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の粒度分布及び細孔径分布を有する無定形シリカが、かかる目的をすべて満足し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、平均粒子径が2.5~3.5 $\mu$ で、粒子径10 $\mu$ 以上の粒子が0.5%以下及び粒子径0.9 $\mu$ 以下の粒子が10%以下の粒度分布を有し、60~130 $\text{\AA}$ の範囲内の細孔を全細孔の20%以上の割合で有する無定形シリカよりなるインクジェット記録用紙用填剤及び、かかる無定形シリカと水溶性高分子バインダーとよりなり、無定形シリカが2~14 g/m<sup>2</sup>の割合で存在する塗工層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙を提供する。

尚、本発明において、粒子径はコールターカウンター (COULTER ELECTRONICS INC 製) T A - II 型により、比表面積及び細孔径は窒素吸着法によ

130 $\text{\AA}$ の細孔を全細孔の20%以上、好ましくは30%以上有することが必要である。即ち、本発明者等は、インクジェット記録用紙用填剤として使用する無定形シリカの性状について数多くの実験を行った結果、該填剤によって形成される記録層の特性、特にインクドットの変形性が単に粒度分布及び後述する比表面積によって決まるものではなく、60~130 $\text{\AA}$ の細孔が占める割合によって大きく影響されることを見出したのである。従って、60~130 $\text{\AA}$ の細孔の割合が前記範囲より少ない場合には、得られる記録層におけるインクドットの変形が多発するという問題を有する場合、60 $\text{\AA}$ より小さい細孔に分布が外れると、記録層におけるインクの吸収速度の低下を招き、130 $\text{\AA}$ より大きい細孔に分布が外れると、記録層におけるインクドットの広がりが大きくなるという問題も併発する。また、上記細孔分布は、60~130 $\text{\AA}$ に分布の最高ピークを有することがより好ましい。

本発明において、インクジェット記録用紙用填

剤としての無定形シリカの他の性状は、特に制限されるものではないが、例えば、吸油量は250 ml/100g以上、好ましくは270 ml/100g以上とすることが、得られる記録層におけるインクの吸収速度をより速めるために望ましい。また、240~400  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、260~360  $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することが、前記した粒度分布及び細孔径分布との組み合わせにより、得られる記録層におけるインクドットの変形を減少させるために好ましい。

本発明の無定形シリカの製造方法は、特に限定されるものではない。代表的な製造方法を例示すれば、芒硝を $\text{Na}_2\text{O}$ として0.46~0.5重量%含有するモル比2.95~3.10、 $\text{SiO}_2$ 濃度4.6~5.0重量%のケイ酸ソーダ水溶液を35~40℃に保ちながら、該水溶液に濃度22~24重量%の硫酸を該ケイ酸ソーダ中の第1段の中和率を48~55%とする量となるよう10分以内で添加し、その後25~30分で93~95℃まで昇温し、攪拌を行いながら粘度が最大と

なった時点で反応液のPHが3.0~3.5となるまで前記硫酸を添加し、得られた無定形シリカを濾過、水洗及び乾燥した後、気流粉碎する方法が挙げられる。上記方法において、細孔径分布は主に、反応液中の $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度、 $\text{SiO}_2$ 濃度、中和率、反応温度によって調整することができ、比表面積は主に、反応温度、 $\text{SiO}_2$ 濃度、中和率によって調整することができる。

また、粒度分布は、気流粉碎時の分割され易さに影響する無定形シリカの硬度によってほとんど決まり、該硬度は無定形シリカの生成反応におけるケイ酸ソーダのモル比及び $\text{SiO}_2$ 濃度、芒硝濃度、第1段の硫酸添加量を前記範囲内とすることによって調整される。かかる気流粉碎には公知の気流粉碎機が使用されるが、媒体としては、空気あるいは他の不活性ガスを用い、水蒸気の使用は避けることが微細粒子の生成を防ぐために望ましい。

本発明の填剤である無定形シリカは、公知の方法で紙面に塗孔層を形成し、インクジェット記録

用紙を得ることができる。例えば、バインダーとしては、ポリビニルアルコール、澱粉類、水溶性セルロース誘導体等公知の水溶性高分子バインダーが一般に使用される。また、塗料の填剤の濃度は10~25重量%が適当である。更に、填剤/水溶性高分子バインダーの重量比は一般に0.8~1.0程度が好ましい。かかる塗料によって紙面に形成される塗工層は、填剤としての無定形シリカが2~14  $\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは4~10  $\text{g}/\text{m}^2$ の割合で含有する如く塗工することにより、本発明の填剤による効果を充分に発揮することができる。

#### 〔効果〕

以上の説明により理解される如く、本発明によれば、バインダーと混合して得られる塗料の粘度上昇が少なく、塗工作業の改善を図ることができると共に、インクドットの変形及び広がりが少なくしかもインクの吸収も速い記録層を有するインクジェット記録用紙を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例における各種試験は下記の方法によって行った。

#### (1) 粒度分布測定

少量のサンプルをメタノール溶液へ添加し、超音波分散器で3分間分散する。この溶液を、コールターカウンター法粒度分布測定器(COULTER ELECTRONICS 製 TA-II型)にて径50  $\mu$ のアパチュアを用いて測定した。

#### (2) 比表面積測定

簡易型 $\text{N}_2$ 吸着によるBET式比表面積計にて測定した。

#### (3) 細孔径分布及び細孔容積

CARLO ERBA社製の $\text{N}_2$ 吸着法による細孔径分布測定器SORPTOMATIC(商品名)で測定した。

#### (4) 記録画像評価

小西六インキジェットプリンターR-180を使用して形成される記録画像を次の3項目に

ついて評価した。

a) ドット径

記録画像を粒子アナライザー（ビューバック75Ⅱ 日本レギュレーター製）を用いて、ドット面積を測定し、ドット1個当たりの面積の平均ドット径を求めた。

b) ドット形状

記録画像についてドットをルーペで拡大観察し、真円に近い形状の割合が95%以上をAとし、70%以上95%未満をB、70%未満をCとして評価した。

c) インクの吸収時間

大日本塗料調製インキ（BX-204）0.05ccをマイクロシリンジを使用して1cmの高さから紙面に滴下し、完全に吸収されるまでの時間を測定した。

(2) 記録紙の調製

ポリビニルアルコール（PVA pc-100 電気化学製）の15%水溶液1000mlに含水珪酸粉末150g添加し、ラボミキサーを

用いて、十分混合して塗料を調製した。この塗料を坪量80g/㎡の上質紙に塗布量が13g/㎡になるように塗布して記録紙を得た。また、上記塗料の粘度も測定した。

実施例1

市販の珪酸ソーダ（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.04、SiO<sub>2</sub> 26.48%）8.16■とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（Na<sub>2</sub>O 2.15%）10.47■、水26.37■を60■攪拌翼付内部加熱式反応槽へ入れて、攪拌しながら硫酸（22g/100ml）2.53■を約10分で添加し、1段目の酸添加を行った。注加が終わったら、液を攪拌しながら、水蒸気を吹込み30分間で昇温し95℃とした。昇温後、同温度で7分間熟成を行った。その後中和を再開し、残余のアルカリを中和するため前記硫酸2.63■を90分を要して注加し、溶液のPHを3.0~3.5の範囲内に入るようにして反応を終了した。

次にこの溶液を濾過、水洗し、スプレードライヤーで乾燥した。その後、この乾燥物をジェット

・オ・マイザーで供給量30kg/Hrで粉砕圧力5.5kg/cmで粉砕して第1表に示す填剤を得た。この填剤を用いて、粉体物性及びインクジェット紙の画像特性を測定した結果を第1表に併せて示した。

実施例2

実施例1と同様にして得られた乾燥物を、ジェット・オ・マイザーで供給量40kg/Hr、粉砕圧力5.5kg/cmで粉砕して填剤を得た。これを実施例1と同様に測定した結果を第1表に併せて示した。

実施例3

実施例1において昇温後の熟成温度を90℃とした以外は同様に乾燥物を得た。この乾燥物をジェット・オ・マイザーで供給量30kg/Hr、粉砕圧力5.5kg/cmで粉砕して第1表に示す填剤を得た。この填剤を実施例1と同様の試験法で測定した結果を第1表に併せて示した。

実施例4

市販の珪酸ソーダ（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.

02、SiO<sub>2</sub> 27.11%）2.30■と水10.7■を20■攪拌翼付内部加熱式反応槽へ入れて攪拌しながら、硫酸（22g/100ml）0.77■を約10分で添加し1段目の酸添加を行った。注加が終わったら、攪拌しながら水蒸気を吹込み30分間で昇温し、92℃とする。昇温後、同温度で30分間熟成を行った。その後、中和を開始し、残余のアルカリを中和するため前記硫酸0.76■を14分で添加し、同温度で40分攪拌し、反応を終了した。次にこの溶液を濾過・水洗し、マイクロンドライヤーで乾燥し、乾燥物を得た。この乾燥物をジェット・オ・マイザーで供給量34kg/Hrで粉砕圧力6.0kg/cmで粉砕して第1表に示す填剤を得た。この填剤を用いて実施例1と同様に測定した結果を第1表に併せて示した。

比較例1

実施例1で得られた乾燥物を供給量25kg/Hr、粉砕圧力6.0kg/cmで粉砕して得られた第1表に示す填剤の各試験法の測定結果を第1表に併せて示した。

## 比較例 2

実施例 1 において 1 段目の硫酸の添加量を 2.37<sup>g</sup>にした以外は、同様にして得られた第 1 表に示す填剤の各試験法の測定結果を第 1 表に示した。

## 比較例 3

実施例 1 で得られた乾燥物を供給量 50 kg/Hr、粉砕圧力 5.5 kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して得られた第 1 表に示す填剤の各試験法の測定結果を第 1 表に併せて示した。

## 比較例 4

トクシール P (徳山曹達株式会社製) を供給量 60 kg/Hr、粉砕圧力 4 kg/Hr で粉砕して得られた第 1 表に示す填剤について各試験法の測定結果を第 1 表に併せて示した。

## 比較例 5

実施例 4 で得られた乾燥物を粉砕エネルギー源として、30 kg/cm<sup>2</sup>蒸気を用いて、供給量 50 kg/Hr、粉砕圧力 12 kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して得られた第 1 表に示す填剤の各試験法の測定結果を第 1 表に

示した。

## 比較例 6

実施例 3 と同様にして得られた乾燥物を供給量 35 kg/Hr、粉砕圧力 5.0 kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して得られた第 1 表に示す填剤について各試験法の測定結果を第 1 表に示した。

## 実施例 5

実施例 1 と同様にして得られた乾燥物を、同様な粉砕機を用いて供給量 25 kg/Hr、粉砕圧力 5 kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して第 1 表に示す填剤を得た。得られた填剤の各試験における測定結果を第 1 表に示す。

## 比較例 7

実施例 1 と同様にして得られた乾燥物を、粉砕条件を変えて粉砕して第 1 表に示す填剤を得た。得られた填剤の各試験における測定結果を第 1 表に併せて示す。

第 1 表

	填 剤 物 性						画 像 特 性			塗工剤粘度 (センチ ポイズ)
	平均粒子 径 (μ)	10 μ 以上の 粒子割合 (wt%)	0.8 μ 以下の 粒子割合 (wt%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	最高ピーク位置 (Å)	60~130 Å の細孔 割合 (%)	ドット 径 (μ)	ドット 形状	インクの 吸収時間 (秒)	
実施例 1	2.8	0	6	265	118	44	152	A	30	300
実施例 2	3.0	0.1	4	265	118	44	163	A	27	100>
実施例 3	3.3	0.3	3	295	63	38	158	A	31	100>
実施例 4	3.2	0.2	3	340	80	37	150	A	34	100>
比較例 1	2.8	0	12	265	118	44	163	C	32	1300
比較例 2	2.8	0	9	240	220	10	225	B	30	800
比較例 3	4.0	0.4	5	265	118	44	220	C	32	200
比較例 4	2.8	0.3	9	200	検出せず	5	238	C	28	800
比較例 5	1.85	0.4	9	340	80	37	200	C	35	800
比較例 6	3.4	1	5	295	63	38	213	B	37	200
実施例 5	3.4	0.3	3	265	118	44	165	A	26	100>
比較例 7	2.6	0.7	8	265	118	44	210	B	29	700